

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

LIPPEDIMAGE= JP403036527A

PAT-NO: JP403036527A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03036527 A

TITLE: OPTICAL ELEMENT

PUBN-DATE: February 18, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAWANISHI, YUJI  
ICHIMURA, KUNIHIRO  
SEKI, TAKAHIRO  
TAMAOKI, TAKASHI  
IKEDA, MITSUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| NAME                            | COUNTRY |
| AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL | N/A     |

APPL-NO: JP01171627

APPL-DATE: July 3, 1989

INT-CL (IPC): G02F001/135;G02F001/1337 ;G02F001/1337

US-CL-CURRENT: 349/FOR.124,349/158

ABSTRACT:

PURPOSE: To obviate the degradation in image resolution with time by laminating a high-polymer compd. layer which is reversibly changed in structure by light and a liquid crystal layer.

CONSTITUTION: The high-polymer compd. having the residual group which is reversibly changed in structure by light is naturally adsorbed on a transparent substrate 1 to provide the thin film 2; further, the liquid crystal layer 3 is laminated thereon. The high-polymer compd. which is reversibly changed in structure by light is naturally adsorbed on the substrate and the high-polymer adsorbed thin film is eventually formed if the liquid crystal dissolved or dispersed with such high-polymer compd. is introduced into the substrate. The arrangement of the liquid crystal layer is rapidly transmitted even if the arrangement is the overlaps of the molecules of  $\geq$ 10,000 times the compd. when the liquid crystal layer in contact with the thin film is reversibly

arranged parallel or perpendicular according to the reversible change in the structure of the residual group in the thin film by the light. The liquid crystal layer does not change in this way unless the state of the light changes. The information is thus maintained over a long period of time.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-36527

⑫ Int. Cl.

G 02 F 1/135  
1/1337

識別記号

520

序内整理番号

8806-2H  
8806-2H  
8806-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月18日

審査請求 有 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学素子

⑮ 特願 平1-171627

⑯ 出願 平1(1989)7月3日

⑰ 発明者 川西 司 沢城県つくば市吾妻2丁目710棟107号

⑰ 発明者 市村 国宏 沢城県つくば市松代5丁目630棟2号

⑰ 発明者 関 隆 広 沢城県つくば市吾妻2丁目805棟605号

⑰ 発明者 玉置 敏 沢城県北相馬郡守谷町みずき野1-11-9

⑰ 発明者 池田 光弘 沢城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社気波研究所  
内

⑰ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑰ 指定代理人 工業技術院総務高分子材料研究所長

明細書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称 光学素子

産業上の利用分野

2. 特許請求の範囲

(1) 透明基板上に、光により可逆的に構造変化を起こす高分子化合物層と液晶層とを、その順序に複層して成る光学素子。

(2) 透明基板上に、液晶物質と光により可逆的な構造変化を起こす高分子化合物との混合物を塗布し、所用時間放置することを特徴とする請求項(1)記載の光学素子の調製方法。

(3) 透明基板上に、光により可逆的な構造変化を起こす高分子化合物を塗布し、さらにその上に液晶物質を塗布した後加熱・冷却することを特徴とする請求項(1)記載の光学素子の調製方法。

従来の技術

液晶を用いる光学素子としては、情報を電気的な作用を利用して記録するものと、光の作用を利用して記録するものとが知られており、前者は主として表示用に利用され、後者は光記録へ応用された例がある。

ところで、電気的な作用を利用して情報を書き込む液晶光学素子は、電力の供給が停止すると情報が消失するため、これを永久的に保存するには、特別の工夫を加えなければならないし、またパターン化された電極を用いるため解像性が近く容量の光学素子としては不適当である。

他方、光の作用を利用する液晶光学素子としては、レーザビームなどの光を利用する形式のものは高密度光記録に応用可能であるが、ピット記録に限定されるため、その利用範囲が制限されるのを免れない。また光化学的に構造が変化する化合物を混合し、光の作用で相変化させる形式のものは、情報を入力した最初の時は、優れた解像性を示すが、液晶が運動するため、時間の経過とともに著しく解像性が低下する傾向がある。例えば、ネマティック液晶にキラルなアソベンゼンを溶解して得られるホトクロミックなコレステリック液晶は、紫外線の作用でアイソトロビック相に変化し、これを利用して情報を記録することができるが、時間の経過とともに液晶が運動し、記録像が

パラレルまたはホモジニアス）配列又は垂直（ホメオトロビック）配列すること、この液晶層の配列は上記化合物の1万倍以上の分子の度なりであっても迅速に伝達されること、したがって光の状態が変化しない限り液晶層は変化せず長期間にわたって情報が保持されることを見いだし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、（1）透明基板上に光により可逆的に構造変化を起こす高分子化合物層と液晶層とを、その順序に積層して成る光学素子、（2）透明基板上に液晶物質と光により可逆的な構造変化を起こす高分子化合物との混合物を塗布し、所定時間放置することを特徴とする上記（1）の光学素子の製造方法、（3）透明基板上に光により可逆的な構造変化を起こす高分子化合物を塗布し、さらにその上に液晶物質を塗布した後、加熱・冷却することを特徴とする上記（1）の光学素子の製造方法、を提供するものである。

本発明における透明基板としては、普通のシリカガラス、硬質ガラス、石英、各種プラスチック

不引締になる（1986年月火化学会第52回学年会講演予稿集を参照）。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、光による液晶の配向変化を利用する光学素子であつて、しかもその改善性に起因する解像性の技術的低下をもたらさない多色光学素子を提供することを目的としてなされたものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明者は、光による液晶の配向変化を利用した光学素子を開発するために、数々研究を重ねた結果、光により可逆的に構造変化を起こす残基を有する高分子化合物を溶解あるいは分散した液晶を基板上へ導入すると、これら高分子化合物が基板へ自然吸着する結果、高分子吸着層が形成され、薄膜中の残基の光による可逆的な構造変化に応じて、薄膜に接する液晶層が可逆的に平行（

などのシートあるいはその表面に、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛などの金属酸化物や空気ケイ素酸化ケイ素などの被膜を有するものが用いられる。さらには、公知の方法によりこれらを親水性化合物、シリル化剤などの表面処理剤によってあらかじめ処理を施してもよい。

通常、液晶は2枚の基板の間に充填されたサンドwich構造として用いられるが、本発明においては、この2枚の基板のうちの少なくとも一方が透明基板であればよく、他方は鋼、鉄、アルミニウム、白金などの金属のシート又はこれらの金属で被覆したシートにすることもできる。これらの基板は通常0.01~1mmの厚みの表面平滑なシートとして用いられる。

本発明においては、上記の基板上に光により可逆的に構造変化を起こす残基を有する高分子吸着層を設けることが必要であるが、この残基を構成する化合物としては、ホトクロミック化合物が最も普遍に用いられる。

このホトクロミック化合物とは、光の作用で構造変化を生じ、その光に対する等価例えば色調を変化する化合物であつて、これまで炭素-炭素間炭素-窒素間、窒素-窒素間の不飽和二重結合の光幾何異性化反応、原子軌道異性化反応、ヘテロリティックな光閉環反応、光閉環反応、光互変異性化反応などを利用した多種多様の化合物が知られている。【例えばワイリーインターナショナル社発行、ジー、エイチ、ラウンド、「ホトクロミズム」(1971年)参照】。このような化合物のうち、光幾何異性化に基づくホトクロミック化合物の例としては、アゾベンゼン、インジゴ、アシルインジゴ、チオインジゴ、セレノインジゴ、ペリナフトインジゴ、ヘミインジゴ、ヘミチオインジゴ、アゾメチレンなどを、ヘテロリティックな光閉環反応に基づくホトクロミック化合物の例としては、インドリノスピロベンゾピラン、インドリノスピロナフトオキサジン、ベンゾチアゾリノスピロベンゾピラン、インドリノスピロベンゾチオピラン、スピロインドリジンなどを、光閉環

反応に基づくホトクロミック化合物の例としては、スチルベン、フルギドなど、また光互変異性化反応に基づくホトクロミック化合物の例としては、サリチリデンアニル、o-ヒドロキシアゾベンゼン、o-ニトロベンジルなどをそれぞれ基本骨格とする化合物を挙げができる。

本発明において用いられるこのようなホトクロミックな残基をもつ高分子は、あらかじめホトクロミック単位を有する単量体を製造してから総合反応に供して貯蔵してもよいし、ホトクロミック化合物を公知の反応によって高分子に結合してもよい(シーエムシー社発行、入江正治、「光誘導性高分子の合成と応用」(1984年)参照)。この場合、ホトクロミック残基は高分子の主鎖に組み込まれていてもよいし、側鎖に結合していてもよいが、光による可逆的構造変化を効率良くという面からは、ホトクロミック残基は側鎖に結合している方がより好ましい。

本発明に用いられるホトクロミック残基を有する高分子を与える基幹高分子としては、ポリビニ

ルアルコール、ポリイミド樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリ(L-グルタミン酸エステル)、ポリ(L-リジン)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリスルホンなどをあげることができるが、これに限定されるものではない。

ホトクロミック残基を持つ高分子化合物の基板に対する有効な吸着を行うことが望ましいが、吸着方法は、双極子間相互作用、疎水性相互作用、イオン間相互作用、電荷移動型相互作用など、さまざまな原理に基づくものを用いることができ、その方法は限定されない。基幹高分子と基板の表面特性の組合せを選択することによって有効な吸着を達成することが可能である(即ち、極性表面と極性残基、疎水性表面と疎水性残基、カチオン性表面とアニオン性残基、電子受容性表面と電子供与性残基などといった基質間相互作用を利用する)が、この二者を仲介する第三物質が存在しても良い。従って目的に応じて基幹高分子に吸着を促す残基を導入する、あるいは基板表面を表面処

理する、などの方法をとることもできる。

これらの基幹高分子へのホトクロミック単位の導入率はホトクロミック単位1つあたりの分子量がホトクロミック単位を除した後に換算して0から500までの範囲になるように設定することが望ましい。これ以上の値、言いいかえるならば、これ以下の低い導入率では液晶の可逆的配向変化が認められなくなる。

本発明にかかる「特許請求の範囲」の事項(1)に記載の光学波長を測定するには、

#### 方法①(特許請求の範囲記載の事項(2)):

高分子を溶解、または分散した溶液を直接基板上へ導入し、所定時間放置する(実施例1、2、4)。

あるいは、

#### 方法②(特許請求の範囲記載の事項(3)):

高分子を含む溶液の波长远赤外線によ

つて、基板上に高分子層を形成した後に液晶を導入し、これを一旦加熱後、冷却する(実施例3参照)。

といった液晶中の自然吸着による方法が用いられる。方法②における加熱温度は用いた高分子、液晶あるいは基板の種類などによって異なるが、おおむね50~150°Cの間の液晶相/アソトロビック相転移温度付近が好ましい。これより極端に高い温度であれば、用いた高分子・液晶・基板などの分解や破壊につながり好ましくない。またこれより低い温度では、液晶中の高分子の溶解度が低く有効な高分子吸着層が形成されにくく好ましくない。

また、この高分子吸着層の厚みは単分子層でも本発明の目的に合致するものであり、数μmから数10Åのいかなる範囲でも差しつかえがない。従って、あらかじめ高分子を含む液晶からの吸着による方法①の場合には、液晶中の高分子の温度は吸着時に上記の範囲の厚みを提供できるもので

次に、光により可逆的に構造変化を起こす高分子吸着層上に設ける液晶層の液晶としては、従来知られているネマティック系、スマクティック系及びコレステリック系の液晶物質の中から任意のものを選ぶことができるが、スマクティック系液晶物質の場合、ある温度でネマティック液晶層をとるものを選ぶ必要がある。また、液晶物質としては低分子のみならず高分子のものも含まれることは言うまでもない。

このような液晶物質は、例えばエー・ベキン(A. Bequin)著、「モレキュラー・クリスタルズ・アンド・リキッド・クリスタルズ(Molecular crystals and liquid Crystals)」、第115巻、第1ページに記載されている。高分子性液晶物質は、たとえば、アドバンシズ・イン・ポリマー・サイエンス(Advances in Polymer Science)、第60/61巻(1984)に掲載されている。これらの液晶物質は、単独で用いてもよいし、また2種以上混合

あれば良い。具体的には液晶・高分子・基板の性質などに依存する。基板上にあらかじめ高分子膜を用意する方法③の場合、用意する高分子膜の厚みは吸着時に上記の範囲の厚みを提供できる程度の高分子を液晶中に与えるものであれば良い。具体的には液晶・高分子・基板の性質、セルの厚みなどに依存する。

液晶の可逆的配向変化によって明確な記録像を得るためにには、液晶分子の長軸が一向に向いたホモジニアス配向をとることが望ましい。このためには、ホトクロミック残基を持つ高分子が吸着した透明基板に異方性を持たすことが必要となる。これには、あらかじめ透明基板自体をSiO<sub>2</sub>などの酸化物を斜め方向から蒸着させたり、あるいは、ラビング処理をほどこして表面を斜面に変形する方法が有効である。あるいは、高分子シートのような基板であれば、あらかじめこれをラビング処理または延伸処理するか、ホトクロミック残基をもつ高分子で吸着層を形成したのち延伸処理することもできる。

して用いてもよい。

次に添付図面により本発明をさらに詳説に説明する。

第1図は本発明の基本構造を示す断面図で透明基板1の上に、光により可逆的な構造変化を起こす残基を有する高分子化合物を自然吸着して部材2を設け、さらにこの上に液晶層3を積層する。そして透鏡や破壊を防ぐために、この上をさらに基板で被覆している。この基板は透明であっても不透明であっても良く、その表面に光により可逆的な構造変化を起こす高分子化合物が自然吸着したものを使いることもできるし、液晶を表面に平行に配列する作用をもつホモジニアス配向層で被覆したものを使うこともできる。

第2図は、本発明の特徴的な実施例の例を示す断面図であって、これは表面上にホトクロミック残基を有する高分子吸着部材2を設けた2枚の基板1の間に、液晶層を挟んだサンドイッチ構造を有している。

そして、この図の1は光照射前、2は光照射後

の状態を示し、光照射時は、ホトクロミック高分子吸着層の作用により、液晶層において、液晶は基板面に垂直の方向（ホメオトロピック）に規則正しく配列している（1）。次にこの光記録調子の一部（A）に光を照射すると、ホトクロミック残基が構造変化を起こすため、その部分における前述した垂直配列が破壊され、液晶は表面に対し平行（パラレルまたはホモジニアス）の配列をとる。したがって、直交した二枚の偏光子の間に置かれた場合、光照射されない部分（B）は暗く、光照射した部分（A）は明るく変化するので、光の透過率により光情報の読み取りを行うことができる。ホトクロミズムを起こさない波長の光を情報の読み取りに利用できるので、情報を破壊することができない。

次に第3図は、第2図の場合とは別の実施例の例であり、2枚の基板のうちの一方のホモジニアス配向層4が設けられている例である。このホモジニアス配向層4は、基板表面をポリビニアルコール、ポリイミド樹脂、ポリオキシエチレンな

どでラビング処理したり、あるいはSiO<sub>2</sub>のような酸化物を封め方向から成形することにより設けることができる。この例においては、ホトクロミック残基を持つ高分子吸着層においては、第3図1に示すように液晶は基板表面に垂直の方向に配列しているが、ホモジニアス配向層4では基板と平行の方向に配列した構造をとっている。そして、これに光照射すると、その照射された部分（A）においては液晶はホトクロミック高分子吸着層に平行に配列するので、全体がホモジニアス配向状態となり、前述と同様にして偏光により光情報を読み出すことができる。

本発明の光学調子において、いったん記録した情報を消去したい場合は、記録時に使用した光と波長の異なる光を照射して、ホトクロミック化合物の構造を元に戻すことにより行うことができる。

液晶層の中にあらかじめ二色性色素を溶解させておくことにより、偏光板を用いることなく、色素の濃淡によって情報を取り出すことも可能である。

二色性色素としては、例えば、松村勝武、「染色工業」、第32巻、215ページ（1984）に記載されているものが用いられる。

この場合、温度依存性のある液晶物質例えば室温においては、光を照射しても構造変化を起こさないが、ある温度以上に加熱すると光照射により構造変化を起こす液晶物質を用いれば、二色性色素の濃淡に基づく恒久的な記録を得ることができる。

#### 発明の結果

本発明の光学調子は、従来のホトクロミック材料による情報記録の欠点、例えばいったん記録させた情報が読み取りの繰り返しにより徐々に消失するという欠点を示さないという利点がある上に、液晶の配列がホトクロミック高分子吸着層によって律せられるので、複数性を持つ液晶による複数性は、従来のホトクロミック化合物を液晶に加えたものを用いる場合よりもはるかに優れている。

また、本発明の光記録調子は、可逆的な光情報記録に用いられるだけでなく、光アドレス型の表示にも好適に用いることができる。

さらに本発明では、液晶の配列を律する高分子薄膜の形成に於て液晶から基板表面への自然吸着という方法を用いているため、用意された液晶セル中へ高分子を含む液晶を注入するという非常に簡単な方法で光学調子としての液晶セルが製造できるが、これは本発明により初めて達成された技術であり並深上に於ける強度が大きい。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

##### （実施例1）

常法により合成した4-メタクリロイルオキシアソベンゼンを、ベンゼンを溶媒、2, 2'-ア

ソビス（イソブチロニトリル）を開始剤とし脱離基条件下でラジカル重合して、ホトクロミック基としてアゾベンゼン単位を持つ高分子（1）を得た。この高分子（1）1mgをシクロヘキシリカルボン酸フェニルエステル系ネマティック液晶（DON103、ロディック社製）100mL中へ100°Cで加熱溶解し、常温へ冷却後不溶物を滤去した。レシチン（東京化成製）の20%トルエン溶液を600回転/分の条件下でスピンドルコートしたガラス基板2枚に、この高分子（1）/液晶混合物を8μmのガラスロッドスペーサーを介して挟み液晶セルとした。このようにして得られたセル中の液晶配向は垂直配向であり、直交する偏光子間にこれを置き観察すると全く光は透過されず、暗い画像を与えた。このセルに水銀灯をフィルターカットして得られる365ナノメートルの紫外光を照射するとアゾベンゼン単位のトランジションからシスへの光異性化が誘起されるが、これにともなって液晶の水平配向への配向変化が行われ、復屈折が変化する結果、直交する偏光子間に

これを見るととき、光を透過し、明るい画像を与えるようになった。試してこのセルに、同じく水銀灯をフィルターカットして得られる440ナノメートル以上の可視光を照射すると、アゾベンゼン単位のシスからトランジションへの光異性化が誘起され、これにともない液晶は再び垂直配向へと配向変化し、再び暗い光を透過しなくなつた。この紫外光/可視光の交互照射に伴う可逆的な液晶配向変化は、何回も繰り返し可能であった。

#### （実施例2）

常法により合成した4-メタクリロイルアミノアゾベンゼン、アセトンを浴媒、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を開始剤とし脱離基条件下でラジカル重合してホトクロミック基としてアゾベンゼン単位を持つ高分子（2）を得た。実施例1と同様に調製した高分子（2）/液晶混合物を、常法によりローオクタデシルトリクロロシランで表面処理したガラス基板2枚に8μmのガラスロッドスペーサーを介して挟み込み、

液晶セルとした。この様にして作られた液晶セルは、実施例1に述べたと同様の光照射下の応答を示した。

#### （実施例3）

実施例2の高分子（2）の1%ジオキサン溶液をガラス基板にスピンドルコートし、このガラス基板でシアノビフェニル系液晶（RO-571、ロディック社製）を8μmのスペーサーを介して挟みセルとした。このセル中の液晶配向は水平配向でありこのままでは光応答を示さない。しかし、このセルを液晶相-等方相転移点付近で30分アニールした後室温に戻すと、液晶中に溶解した高分子（2）の吸着層が基板上に形成され、実施例1に述べたと同様の光照射下の応答を示すようになった。

#### （実施例4）

重合度500の完全けん化ポリビニルアルコール、及び常法により合成した4-(4-ヘキシリ

フェニルアゾ)フェノキシアセチルクロライドとジメチルフォルムアミド-ベンゼン混合浴媒中で数時間加熱し、約30%アゾベンゼン単位が導入されたポリビニルアルコール（3）を得た。実施例1と同様に調製した高分子（3）/DON103液晶混合物を、洗浄した未処理のガラス基板に8μmのスペーサーを介して挟み、セルとした。この様にして作られた液晶セルは、実施例1に述べたと同様の光照射下の応答を示した。

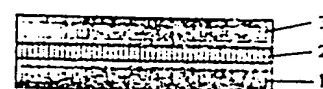
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図・第2図・第3図は、本発明の光学分子の断面図である。第1図は本光学分子の基本的な構造を示す断面図である。第2図は本光学分子の実施形態の一例であつて、図中それぞれ（I）光照射前、（II）光照射後の、液晶の配列状態の変化を示している。第3図は別の実施形態の一例であつて（I）光照射前、（II）光照射後の、液晶の配列状態の変化を示している。

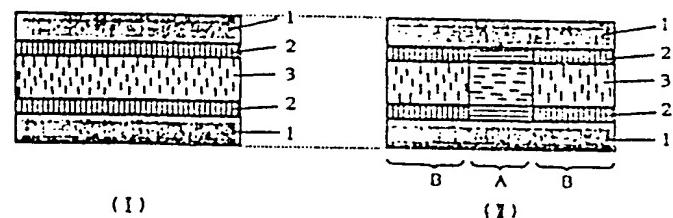
特開平3-36527(ア)

図中、符号1は基板、2は光により可逆的な構造変化を起こす高分子層、3は被覆層、4はポリジニアス配向層である。またAは露光部分、Bは未露光部分を示す。

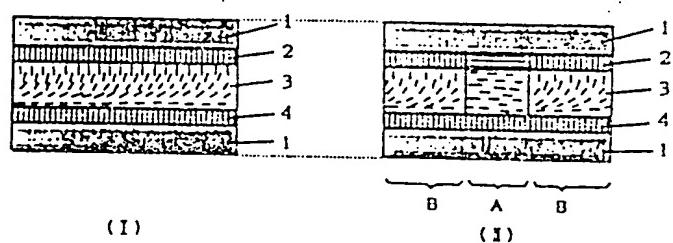
第1図



第2図



第3図



特許出願人 工業技術院長 杉浦 貞  
指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所  
須田昌男